



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 32 157 A1 2004.02.05

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 32 157.4

(51) Int Cl.7: C08F 210/10

(22) Anmeldetag: 16.07.2002

C08F 232/04

(43) Offenlegungstag: 05.02.2004

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Lang, Gabriele, Dr., 68167 Mannheim, DE; Lange,  
Arno, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Rath, Hans  
Peter, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Mach, Helmut, Dr.,  
69115 Heidelberg, DE

(74) Vertreter:  
Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr.phil., Pat.-Anw.,  
67059 Ludwigshafen

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Isobutenpolymeren

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft  
ein Verfahren zur Herstellung eines Isobutenpolymers un-  
ter Verwendung eines Cyclopenten-Derivates als Initiator  
sowie das nach dem Verfahren erhältliche Isobutenpolymer  
und bestimmte Funktionalisierungsprodukte davon.

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Isobutenpolymers sowie das nach dem Verfahren erhältliche Isobutenpolymer und bestimmte Funktionalisierungsprodukte davon.

**Stand der Technik**

[0002] Homo- und Copolymere des Isobutens finden in vielfältiger Weise Verwendung, beispielsweise zur Herstellung von Kraftstoff- und Schmierstoff-Additiven, als Elastomere, als Klebstoffe oder Klebharstoffe oder als Grundbestandteil von Dichtungs- und Versiegelungsmassen.

[0003] Die Herstellung von Isobutenpolymeren durch lebende kationische Polymerisation von Isobuten ist bekannt. Das eingesetzte Initiatorsystem umfasst in der Regel eine Lewis-Säure und eine organische Verbindung, die mit der Lewis-Säure ein Carbokation oder einen kationogenen Komplex bildet.

[0004] Für die Weiterverarbeitung, beispielsweise zu Dichtungs- und Versiegelungsmassen oder zu Klebef(har)stoffen, besonders geeignete Isobutenpolymere sind telechel, d.h. sie weisen zwei oder mehr reaktive Endgruppen auf. Bei diesen Endgruppen handelt es sich vor allem um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die sich weiter funktionalisieren lassen, oder um mit einem Terminierungsagens funktionalisierte Gruppen. So beschreibt die EP-A 722 957 die Herstellung telecheler Isobuten-Polymeren unter Verwendung eines mindestens difunktionellen Initiators, wie Dicumylchlorid. Nachteilig an den bekannten Verfahren ist, dass die beschriebenen aromatischen Initiatoren zu Indanyl- oder Diindangruppen reagieren können (vgl. Cr. Pratrap, S.A. Mustafa, J.P. Heller, J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem. 1993, 31, S. 2387-2391), was die gezielte Synthese definierter telecheler Isobutenpolymere beeinträchtigt.

**Aufgabenstellung**

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem definierte Isobutenpolymere, vorzugsweise telechel Isobutenpolymere, mit einem einfachen Initiatorsystem erhältlich sind.

[0006] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines Isobutenpolymers gelöst, bei dem man

- a) Isobuten und
- b) eine Verbindung der Formel I



worin

X für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyloxy und

n für 1, 2 oder 3 steht,

in Gegenwart

c) einer Lewis-Säure

umsetzt.

[0007] Halogen steht bevorzugt für Chlor, Brom oder Iod und insbesondere für Chlor.

[0008] Geeignete Alkoxygruppen sind z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy; geeignete Acyloxygruppen umfassen Acetoxy, Propionyloxy und Butyroxy.

[0009] In Formel I steht X vorzugsweise für ein Halogen, insbesondere für Chlor. n steht bevorzugt für 1 oder 2, insbesondere für 1.

[0010] Bei der Verbindung der Formel I handelt es sich besonders bevorzugt um 3-Chlorcyclopenten. Diese Verbindung ist an sich bekannt und kann durch Umsetzung von Cyclopentadien mit Chlorwasserstoff hergestellt werden, vgl. Moffett, Org. Synth. Col. IV, 1969, 238.

[0011] Als Lewis-Säure kommen kovalente Metallhalogenide und Halbmetallhalogenide, die eine Elektronenpaarlücke aufweisen, in Betracht. Derartige Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus J.P. Kennedy et al. In US 4,946,889, US 4,327,201, US 5,169,914, EP-A-206 756, EP-A-265 053 sowie umfassend in J.P. Kennedy, B. Ivan, "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering", Oxford University Press, New York, 1991. Sie sind in der Regel ausgewählt unter Halogen-Verbindungen des Titans, des Zirks, des Aluminiums, des Vanadiums oder des Eisens, sowie den Halogeniden des Bors. Bevorzugt sind die Chloride, und im Falle des Aluminiums auch die Monoalkylaluminiumdichloride und die Dialkylaluminiumchloride. Bevorzugte Lewis-Säuren sind Titanpentachlorid, Bortrichlorid, Bortrifluorid, Zinnpentachlorid, Aluminiumtrichlorid, Vanadumpentachlorid, Eisentrichlorid, Alkyaluminiumdichloride und Dialkyaluminiumchloride. Besonders bevorzugte Lewis-Säuren sind Titanpentachlorid, Bortrichlorid und Bortrifluorid und insbesondere Titanpentachlorid.

[0012] Es hat sich bewährt, die Polymerisation in Gegenwart eines Elektronendonors durchzuführen. Als Elektronendonoren kommen aprotische organische Verbindungen in Betracht, die ein an einem Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefelatom befindliches, freies Elektronenpaar aufweisen. Bevorzugte Donorverbindungen sind ausgewählt unter Pyridinen wie Pyridin selbst, 2,6-Dimethylpyridin, sowie sterisch gehinderten Pyridinen wie 2,6-Diisopropylpyridin und 2,6-Di-tert-butylpyridin; Amidin, insbesondere N,N-Dialkylamiden von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren wie N,N-Dimethylacetamid; Lactamen, insbesondere N-Alkylactamen wie N-Methylpyrrolidon; Ethern, z.B. Dialkylethern wie Diethylether und Diisopropylether, cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran; Aminen, insbesondere Trialkylaminen wie Triethylamin; Estern, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestern aliphatischer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren wie Ethylacetat; Thioether, insbesondere Dialkylthioether oder Alkylarylthioethern, wie Methylphenylsulfid; Sulfoxiden, insbesondere Dialkylsulfoxiden, wie Dimethylsulfoxid; Nitrilen, insbesondere Alkylnitrilen wie Acetonitril und Propionitril; Phosphinen, insbesondere Trialkylphosphinen oder Triarylphosphinen, wie Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tri-n-butylphosphin und Tri-phenylphosphin und nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen.

[0013] Unter den vorgenannten Donoren sind Pyridin und sterisch gehinderte Pyridin-Derivate sowie insbesondere siliziumorganische Verbindungen bevorzugt.

[0014] Bevorzugte derartige siliziumorganische Verbindungen sind solche der allgemeinen Formel III: R<sup>a</sup><sub>n</sub>-Si(OR<sup>b</sup>)<sub>4-n</sub>

(III) worin n für 1, 2 oder 3 steht,

R<sup>a</sup> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl bedeuten, wobei die drei letztgenannten Reste auch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen als Substituenten aufweisen können, und

R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl bedeuten oder für den Fall, dass n für 1 oder 2 steht, zwei Reste R<sup>b</sup> gemeinsam für Alkylen stehen können.

[0015] In der Formel III steht n vorzugsweise für 1 oder 2. R<sup>a</sup> bedeutet vorzugsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe, und insbesondere eine verzweigte oder über ein sekundäres C-Atom gebundene Alkylgruppe, wie Isopropyl, Isobutyl, 2-Butyl, oder eine 5-, 6- oder 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, oder eine Arylgruppe. Die Variable R<sup>b</sup> steht vorzugsweise für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder für einen Phenyl-, Tolyl- oder Benzylrest.

[0016] Beispiele für derartige bevorzugte Verbindungen sind Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydi-isobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan, Dimethoxyisobutyl-2-butylsilan, Diethoxyisobutylisopropylsilan, Triethoxytoluylsilan, Triethoxybenzylsilan und Triethoxyphenylsilan.

[0017] Die Lewis-Säure wird in einer Menge eingesetzt, die zur Bildung des Initiatorkomplexes ausreicht. Das Molverhältnis von Lewis-Säure zu Initiator beträgt im Allgemeinen 10:1 bis 1:10, insbesondere 1:1 bis 1:4 und speziell 1:1,5 bis 1:4.

[0018] Als Isobuten-Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl Isobuten selbst als auch isobutenhaltige C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C<sub>4</sub>-Raffinate, C<sub>4</sub>-Schnitte aus der Isobuten-Dehydrierung, C<sub>4</sub>-Schnitte aus Steamcrackern, FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalyzed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltem 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm Butadien. Bei Einsatz von C<sub>4</sub>-Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösungsmittels.

[0019] Es können auch Monomermischungen des Isobutens mit olefinisch ungesättigten Monomeren, welche mit Isobuten unter kationischen Polymerisationsbedingungen copolymerisierbar sind, umgesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist außerdem zur Blockcopolymerisation von Isobuten mit unter kationischen Polymerisationsbedingungen polymärisierbaren ethylenisch ungesättigten Comonomeren geeignet. Sofern Monomermischungen des Isobutens mit geeigneten Comonomeren polymerisiert werden sollen, enthält die Monomermischung vorzugsweise mehr als 80 Gew.-%, insbesondere mehr als 90 Gew.-%, und, besonders bevorzugt, mehr als 95 Gew.-% Isobuten, und weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, und insbesondere weniger als 5 Gew.-%, Comonomere.

[0020] Als copolymerisierbare Monomere kommen Vinylaromaten wie Styrol und α-Methylstyrol, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylstyrole wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol, sowie 4-tert.-Butylstyrol, Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen wie 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpenten-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1. Als Comonomere kommen weiterhin Olefine in Betracht, die eine Silylgruppe aufweisen wie 1-Trimethoxysilyl-ethen, 1-(Trimethoxysilyl)propen, 1-(Trimethoxysilyl)-2-methylpropen-2, 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]ethen, 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]propen, und 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]-2-methylpropen-2.

[0021] Die Polymerisation wird üblicherweise in einem Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen alle niedermolekularen, organischen Verbindungen oder deren Gemische in Betracht, die eine geeignete Dielektrizitätskonstante und keine abstrahierbaren Protonen aufweisen und die unter den Polymerisationsbedingungen flüssig sind. Bevorzugte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, z.B. acyclische Kohlenwasserstoff-

fe mit 2 bis 8 und vorzugsweise 3 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Ethan, Iso- und n-Propan, n-Butan und seine Isomeren, n-Pantan und seine Isomeren, n-Hexan und seine Isomeren, sowie n-Heptan und seine Isomeren, sowie n-Octan und seine Isomeren, cyclische Alkane mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Cyclopantan, Methylcyclopantan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cycloheptan, acyclische Alkene mit vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Ethen, Iso- und n-Propen, n-Buten, n-Penten, n-Hexen und n-Hepten, cyclische Olefine wie Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylool, Ethylbenzol, sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. wie Chlormethan, Dichlormethan, Trichlormethan, Chlorethan, 1,2-Dichlorethan und 1,1,1-Trichlorethan und 1-Chlorbutan, sowie halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol und Fluorbenzol. Die als Lösungsmittel verwendeten halogenierten Kohlenwasserstoffe umfassen keine Verbindungen, worin Halogenatome an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen sitzen.

[0022] Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wovon Toluol besonders bevorzugt ist. Ebenfalls bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen halogenierten Kohlenwasserstoff und wenigstens einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff umfassen. Insbesondere umfasst das Lösungsmittelgemisch Hexan und Chlormethan und/oder Dichlormethan. Das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoff zu halogeniertem Kohlenwasserstoff liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, besonders bevorzugt im Bereich von 4:1 bis 1:4 und insbesondere im Bereich von 2:1 bis 1:2.

[0023] In der Regel wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen unterhalb 0°C, z.B. im Bereich von 0 bis -140°C, vorzugsweise im Bereich von -30 bis -120°C, und besonders bevorzugt im Bereich von -40 bis -110°C durchführen. Der Reaktionsdruck ist von untergeordneter Bedeutung.

[0024] Die Ablösereaktion der Reaktionswärme erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch Wandkühlung und/oder unter Ausnutzung einer Siedekühlung. Hier hat sich insbesondere die Verwendung von Ethen und/oder Mischungen von Ethen mit den oben als bevorzugt genannten Lösungsmitteln bewährt.

[0025] Zur Herstellung von Blockcopolymeren kann das distale Kettenende, d.h. das vom Initiator abgewandte Ende des erhaltenen Isobuten-Polymer, mit Comonomeren, wie den oben aufgeführten, z.B. Vinylaromaten umgesetzt werden. So kann man z.B. zuerst Isobuten homopolymerisieren und anschließend das Comonomer zusetzen. Das dabei neu entstehende Comonomer-stämmige reaktive Kettenende wird entweder deaktiviert oder nach einer der nachstehend beschriebenen Ausführungsformen unter Ausbildung einer funktionalen Endgruppe terminiert oder zur Bildung höherer Blockcopolymeren erneut mit Isobuten umgesetzt.

[0026] Zum Reaktionsabbruch werden die lebenden Kettenenden deaktiviert, beispielsweise durch Zugabe einer protischen Verbindung, insbesondere durch Zugabe von Wasser, Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol, oder deren Mischungen mit Wasser.

[0027] Um difunktionelle (telechele) Isobutenpolymere zu erhalten, terminiert man das distale Kettenende unter Ausbildung einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, wobei man z.B. das reaktive Kettenende mit einem Terminierungsreagenz umsetzt, das an das Kettenende eine ethylenisch ungesättigte Gruppe anfügt, oder geeignet behandelt, um das reaktive Kettenende in eine solche Gruppe umzuwandeln.

[0028] In einer Ausführungsform wird das Kettenende durch Zugabe einer Trialkylallylsilanverbindung, z.B. Trimethylallylsilan, terminiert. Die Verwendung der Allylsilane führt zum Abbruch der Polymerisation unter Einführung eines Allylrestes am Polymerkettenende, vgl. EP 264 214.

[0029] In einer weiteren Ausführungsform wird das reaktive Kettenende thermisch, beispielsweise durch Erwärmen auf eine Temperatur von 70 bis 200°C, oder durch Behandlung mit einer Base in eine Methylen-Doppelbindung überführt. Geeignete Basen sind z.B. Alkalimetallalkoxide, wie Natriummethanolat, Natriummethanolat und Kalium-tert-Butanolat, basisches Aluminiumoxid, Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid, und tertiäre Amine, wie Pyridin oder Tributylamin, vgl. Kennedy et al., Polymer Bulletin 1985, 13, 435-439. Bevorzugt wird Natriummethanolat verwendet.

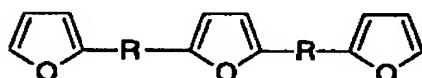
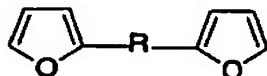
[0030] In einer weiteren Ausführungsform wird das reaktive Kettenende mit einem konjugierten Dien, wie Butadien, umgesetzt, vgl. DE-A 40 25 961.

[0031] In einer weiteren Ausführungsform werden durch Zusatz eines Kopplungsmittels zwei oder mehrere lebende Polymerketten gekoppelt. "Kopplung" bedeutet die Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen den reaktiven Kettenenden, so dass zwei oder mehrere Polymerketten zu einem Molekül verbunden werden. Die durch Kopplung erhaltenen Moleküle sind symmetrische telechele oder sternförmige Moleküle mit Cycloalkenylgruppen an den Molekülenden bzw. den Enden der Äste des sternförmigen Moleküls. Auf diese Weise lassen sich auch durch Kopplung von lebenden Copolymeren des Typs AB<sup>+</sup> Triblockcopolymere des Typs AB-BA herstellen, worin A für einen Polyisobutenblock und B für einen davon verschiedenen Polymerblock, z.B. einen Polyvinylaromatblock, steht.

[0032] Geeignete Kopplungsmittel weisen beispielsweise wenigstens zwei allylständig zur gleichen oder verschiedenen Doppelbindungen angeordnete elektrofuge Austrittsgruppen, z.B. Trialkylsilylgruppen, auf, so dass sich das kationische Zentrum eines reaktiven Kettenendes in einer konzertierten Reaktion unter Abspaltung der Austrittsgruppe und Verschiebung der Doppelbindung anlagern kann. Andere Kopplungsmittel weisen

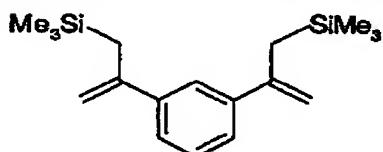
wenigstens ein konjugiertes System auf, an das sich das kationische Zentrum eines reaktiven Kettenendes unter Ausbildung eines stabilisierten Kations elektrophil addieren kann. Durch Abspaltung einer Austrittsgruppe, z.B. eines Protons, entsteht dann unter Rückbildung des konjugierten Systems eine stabile  $\sigma$ -Bindung zu der Polymerkette. Mehrere dieser konjugierten Systeme können durch inerte Spacer miteinander verbunden sein. [0033] Zu den geeigneten Kopplungsmitteln zählen:

(i) Verbindungen, die wenigstens zwei 5-gliedrige Heterocyclen mit einem unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählten Heteroatom aufweisen, z.B. organische Verbindungen, die wenigstens zwei Furanringe aufweisen, wie



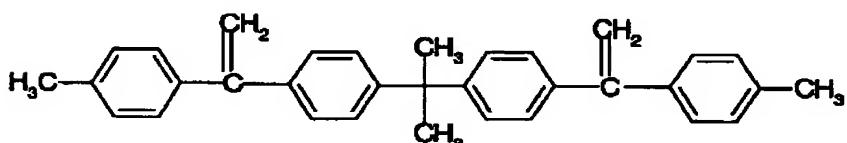
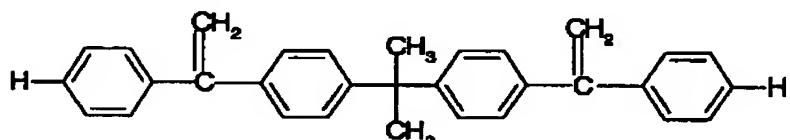
worin R für  $C_1-C_{10}$ -Alkylen steht, vorzugsweise Methylen oder 2,2-Propandiyli;

(ii) Verbindungen mit wenigstens zwei allylständigen Trialkylsilylgruppen, wie 1,1-Bis(trimethylsilylmethyl)ethylen, z.B. 1,1-Bis(trimethylsilylmethyl)ethylen, Bis[(trimethylsilyl)-propenyl]benzole z.B.



(worin Me für Methyl steht),

(iii) Verbindungen mit wenigstens zwei konjugiert zu jeweils zwei aromatischen Ringen angeordneten Vinylengruppen, wie Bis-diphenylethylene z.B.



[0034] Eine Beschreibung geeigneter Kopplungsmittel findet sich in folgenden Literaturstellen; die Kopplungsreaktion kann in analoger Weise zu den dort beschriebenen Umsetzungen durchgeführt werden: R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Macromolecules* 2000, 33, 730–733; R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Macromolecules* 1999, 32, 6393–6399; R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Polym. Bull.* 1999, 43, 121–128; R. Faust, Y. Bae, *Macromolecules* 1997, 30, 198; R. Faust, Y. Bae, *Macromolecules* 1998, 31, 2480; R. Storey, Maggio, *Polymer Preprints* 1998, 39, 327–328; WO99/24480; US 5,690,861 und US 5,981,785.

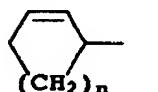
[0035] Die Kopplung erfolgt in der Regel in Gegenwart einer Lewis-Säure, wobei sich solche Lewis-Säuren eignen, die auch zur Durchführung der eigentlichen Polymerisationsreaktion verwendbar sind. Zur Durchführung der Kopplungsreaktion sind außerdem auch die gleichen Lösungsmittel und Temperaturen geeignet, wie man sie zur Durchführung der eigentlichen Polymerisationsreaktion einsetzt. Zweckmäßigweise kann man die Kopplung daher als Eintopfreaktion im Anschluß an die Polymerisationsreaktion im gleichen Lösungsmittel in Gegenwart der zur Polymerisation eingesetzten Lewis-Säure durchführen. Öblicherweise verwendet man eine molare Menge des Kopplungsmittels, die etwa dem Quotienten der zur Polymerisation verwendeten molaren Menge des Initiators der Formel I, dividiert durch die Zahl der Kopplungsstellen des Kopplungsmittels, entspricht.

[0036] Nach der Terminierung oder Kopplung wird in der Regel das Lösungsmittel in geeigneten Aggregaten wie Rotations-, Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfern oder durch Entspannung der Reaktionslösung entfernt.

[0037] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isobuten-Polymeren weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf. Der Polydispersitätsindex  $PDI = M_w/M_n$  liegt dabei vorzugsweise unterhalb von 1,40, besonders bevorzugt unterhalb von 1,35.

[0038] Die erfindungsgemäß hergestellten Isobuten-Polymeren sind an einem Kettenende durch den Cycloalkenring des Initiators der Formel I terminiert. Bei der entgegengesetzten Endgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, die wie oben beschrieben thermisch oder durch Umsetzung des reaktiven Kettenendes mit einer geeigneten Base, einer Trialkylallylsilanverbindung oder einem konjugierten Dien erhältlich ist.

[0039] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Isobutenpolymer, das an wenigstens einem Molekülende durch eine Gruppe der Formel II terminiert ist,



(II)

worin n für 1, 2 oder 3 steht oder ein Funktionalisierungsprodukt davon, das durch

- I) Hydrosilylierung,
- II) Hydrosulfurierung,
- III) elektrophile Substitution an Aromaten,
- IV) Epoxidierung und ggf. Umsetzung mit Nucleophilen,
- V) Hydroborierung und ggf. oxidative Spaltung,
- VI) Umsetzung mit einem Enophil in einer En-Reaktion,
- VII) Addition von Halogenen oder Halogenwasserstoffen oder
- VIII) Hydroformylierung

erhältlich ist.

[0040] Die beschriebenen Funktionalisierungsreaktionen können außer an der terminierenden Gruppe II auch an einer entgegengesetzten ungesättigten Endgruppe erfolgen. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der terminierenden Gruppe II und der entgegengesetzten ungesättigten Gruppe können diese auch unterschiedlich funktionalisiert werden.

### I) Hydrosilylierung

[0041] Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten einer Umsetzung mit einem Silan in Gegenwart eines Silylierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Silylgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterworfen werden.

[0042] Geeignete Hydrosilyierungskatalysatoren sind z.B. Übergangsmetallkatalysatoren, wobei das Übergangsmetall vorzugsweise ausgewählt ist unter Pt, Pd, Rh, Ru und Ir. Zu den geeigneten Platin-Katalysatoren zählt beispielweise Platin in feinverteilter Form ("Platinmohr"), Platinchlorid und Platin-Komplexe wie Hexachloroplatinsäure oder Divinylsiloxan-Platin-Komplexe, z.B. Tetramethyldivinyldisiloxan-Platin-Komplexe. Geeignete Rhodiumkatalysatoren sind beispielweise  $(RhCl(P(C_6H_5)_3)_3$ ) und  $RhCl_3$ . Geeignet sind weiterhin  $RuCl_3$  und  $IrCl_3$ . Geeignete Katalysatoren sind weiterhin Lewis-Säuren wie  $AlCl_3$  oder  $TiCl_4$  sowie Peroxide. Dabei kann es von Vorteil sein, Kombinationen oder Gemische der zuvor genannten Katalysatoren einzusetzen.

[0043] Geeignete Silane sind z.B. halogenierte Silane, wie Trichlorsilan, Methylchlorosilan, Dimethylchlorosilan und Trimethylsiloxidchlorosilan; Alkoxy-silane, wie Trimethoxysilan, Triethoxysilan, Methyldimethoxysilan, Phenyldimethoxysilan, 1,3,3,5,5,7,7-Heptamethyl-1,1-dimethoxytetrasiloxan sowie Acyloxy-silane.

[0044] Die Reaktionstemperatur bei der Silylierung liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0 bis 140°C, besonders bevorzugt 40 bis 120°C. Die Reaktion wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt, kann jedoch auch bei erhöhten Drücken, wie z.B. im Bereich von etwa 1,5 bis 20 bar, oder verringerten Drücken, wie z.B. 200 bis 600 mbar, erfolgen.

[0045] Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels erfolgen. Als Lösungsmittel bevorzugt sind beispielsweise Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform.

### II) Hydrosulfurierung

[0046] Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten einer Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder einem Thiol, wie Alkyl- oder Arylthiolen, Hydroxymercaptane, Aminomercaptane, Thiocarbonsäuren oder Silanthiolen, unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Thio-

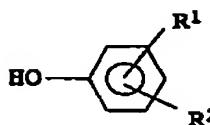
gruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden. Geeignete Hydro-Alkylthio-Additionen sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 766–767 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Die Umsetzung kann in der Regel sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Initiatoren sowie in Anwesenheit von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition von Schwefelwasserstoff werden mit Thiolgruppen funktionalisierte Polyisobutene erhalten. Die Addition von Schwefelwasserstoff erfolgt bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 100°C und einem Druck von 1 bis 50 bar, besonders bevorzugt von etwa 10 bar. Außerdem erfolgt die Addition vorzugsweise in Gegenwart eines Kationenaustauscherharzes, wie Amberlyst 15. Bei der Umsetzung mit Thiolen in Abwesenheit von Initiatoren werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte an die Doppelbindung erhalten. Geeignete Initiatoren der Hydro-Alkylthio-Addition sind beispielsweise Protonen- und Lewis-Säuren, wie konzentrierte Schwefelsäure oder  $\text{AlCl}_3$ , und saure Kationenaustauscher, wie Amberlyst 15. Geeignete Initiatoren sind weiterhin solche, die zur Ausbildung von freien Radikalen befähigt sind, wie Peroxide oder Azoverbindungen. Bei der Hydro-Alkylthio-Addition in Gegenwart dieser Initiatoren werden in der Regel die Anti-Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Die Reaktion kann weiterhin in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 400 bis 10 nm, bevorzugt 200 bis 300 nm, erfolgen.

### iii) Elektrophile Substitution an Aromaten

[0047] Zur Derivatisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten mit einer Verbindung, die wenigstens eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe aufweist, in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators umgesetzt werden. Geeignete aromatische und heteroaromatische Verbindungen, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen dieser sogenannten Friedel-Crafts-Alkylierung sind beispielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 534–539 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

[0048] Vorzugsweise wird zur Alkylierung eine aktivierte aromatische Verbindung eingesetzt. Geeignete aromatische Verbindungen sind beispielsweise Alkyaromaten, Alkoxyaromaten, Hydroxyaromaten oder aktivierte Heteroaromaten, wie Thiophene oder Furane.

[0049] Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aufweisen können. Bevorzugte weitere Substituenten sind  $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Alkylgruppen und insbesondere Methyl und Ethyl. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel,



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, OH oder  $\text{CH}_3$  stehen. Besonders bevorzugt sind Phenol, die Kresol-Isomere, Katechol, Resorcinol, Pyrogallol, Fluoroglucinol und die Xylenol-Isomere. Insbesondere werden Phenol,  $\alpha$ -Kresol und  $\rho$ -Kresol eingesetzt. Gewünschtenfalls können auch Gemische der zuvor genannten Verbindungen zur Alkylierung eingesetzt werden.

[0050] Geeignet sind auch Polyaromaten, wie Polystyrol, Polyphenylenoxid oder Polyphenylensulfid, oder Copolymeren von Aromaten beispielsweise mit Butadien, Isopren, (meth)Acrylsäurederivaten, Ethylen oder Propylen.

[0051] Der Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt unter Lewis-sauren Alkylierungskatalysatoren, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl einzelne Akzeptoratome als auch Akzeptor-Ligand-Komplexe, Moleküle, etc. verstanden werden, sofern diese insgesamt (nach außen) Lewis-saure (Elektronenakzeptor-)Eigenschaften aufweisen. Dazu zählen beispielsweise  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{BF}_3[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{SbF}_5$ . Diese Alkylierungskatalysatoren können gemeinsam mit einem Cokatalysator, beispielsweise einem Ether, eingesetzt werden. Geeignete Ether sind  $\text{Di-(C}_1\text{--C}_8\text{-)alkylether}$ , wie Dimethylether, Diethylether, Di-n-propylether, sowie Tetrahydrofuran,  $\text{Di-(C}_5\text{--C}_8\text{-)cycloalkylether}$ , wie Dicyclohexylether und Ether mit mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Anisol. Wird zur Friedel-Crafts-Alkylierung ein Katalysator-Cokatalysator-Komplex eingesetzt, so liegt das Molmengenverhältnis von Katalysator zu Cokatalysator vorzugsweise in einem Bereich von 1:10 bis 10:1. Die Reaktion kann auch mit Protonensäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansulfonsäure katalysiert werden. Organische Protonensäuren können auch in polymer gebundener Form vorliegen, beispielsweise als Ionenaustauscherharz. Geeignet sind auch Zeolithe sowie anorganische Polysäuren.

[0052] Die Alkylierung kann lösungsmittelfrei oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise n-Alkane und deren Gemische und Alkyaromaten, wie Toluol, Ethylbenzol und Xylol sowie halogenierte Abkömmlinge davon.

[0053] Die Alkylierung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $+100^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Die Reaktion wird üblicherweise bei Atmosphärendruck durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder geringeren Drücken durchgeführt werden.

[0054] Durch geeignete Wahl der Mollmengenverhältnisse von aromatischer oder heteroaromatischer Verbindung zu Polyisobuten und des Katalysators kann der erzielte Anteil an alkylierten Produkten und deren Alkylierungsgrad eingestellt werden. Im Wesentlichen monoalkylierte Polyisobutarylphenole werden im Allgemeinen mit einem Überschuss an Phenol oder in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators erhalten, wenn zusätzlich ein Ether als Cokatalysator eingesetzt wird.

[0055] Zur weiteren Funktionalisierung kann man das erhaltene Polyisobutarylphenol einer Umsetzung im Sinne einer Mannichreaktion mit wenigstens einem Aldehyd, beispielsweise Formaldehyd, und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminfunktion aufweist, unterziehen, wobei man eine mit Polyisobuten alkylierte und zusätzlich wenigstens teilweise aminoalkylierte Verbindung erhält. Es können auch Reaktions- und/oder Kondensationsprodukte von Aldehyd und/oder Amin eingesetzt werden. Die Herstellung solcher Verbindungen sind in WO 01/25 293 und WO 01/25 294 beschrieben, auf die hiermit im vollen Umfang Bezug genommen wird.

#### iv) Epoxidierung

[0056] Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten mit wenigstens einer Peroxidverbindung unter Erhalt eines wenigstens teilweise epoxidierten Polyisobutens umgesetzt werden. Geeignete Verfahren zur Epoxidierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 826–829 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Vorzugsweise wird als Peroxidverbindung wenigstens eine Persäure, wie m-Chlorperbenzoësäure, Perameisensäure, Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Perbenzoësäure und 3,5-Dinitroperbenzoësäure eingesetzt. Die Herstellung der Persäuren kann *in situ* aus den entsprechenden Säuren und  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegebenenfalls in Gegenwart von Mineralsäuren erfolgen. Weitere geeignete Epoxidierungsreagenzien sind beispielsweise alkalisches Wasserstoffperoxid, molekularer Sauerstoff und Alkylperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid. Geeignete Lösungsmittel für die Epoxidierung sind beispielsweise übliche, nicht polare Lösungsmittel. Besonders geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Hexan oder Heptan. Das gebildete Epoxid kann anschließend ringöffnend mit Wasser, Säuren, Alkoholen, Thiolen oder primären oder sekundären Aminen umgesetzt werden, wobei man u.a. Diole, Glycolether, Glycolthioether und Amine erhält.

#### v) Hydroborierung

[0057] Zur Funktionalisierung kann man ein gemäß dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten einer Umsetzung mit einem (gegebenenfalls *in situ* erzeugten) Boran unterziehen, wobei ein wenigstens teilweise hydroxyliertes Polyisobuten erhalten wird. Geeignete Verfahren zur Hydroborierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 783–789 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Geeignete Hydroborierungsreagenzien sind beispielsweise Diboran, das in der Regel *in situ* durch Umsetzung von Natriumborhydrid mit  $\text{BF}_3$ -Etherat erzeugt wird, Diisamylboran (Bis-[3-methylbut-2-yl]boran), 1,1,2-Trimethylpropylboran, 9-Borbicyclo[3.3.1]nonan, Diisocamphenylboran, die durch Hydroborierung der entsprechenden Alkene mit Diboran erhältlich sind, Chlorboran-Dimethylsulfid, Alkyldichlorborane oder  $\text{H}_3\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Üblicherweise führt man die Hydroborierung in einem Lösungsmittel durch. Geeignete Lösungsmittel für die Hydroborierung sind beispielsweise acyclische Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldimethylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan sowie Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Toluol oder Gemische davon. Die Reaktionstemperatur wird in der Regel von der Reaktivität des Hydroborierungsmittels bestimmt und liegt normalerweise zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise im Bereich von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$ .

[0058] Üblicherweise setzt man das Hydroborierungsmittel im Überschuss bezogen auf das Alken ein. Das Boratom addiert sich vorzugsweise an das weniger substituierte und somit sterisch weniger gehinderte Kohlenstoffatom.

[0059] Üblicherweise werden die gebildeten Alkylborane nicht isoliert, sondern durch nachfolgende Umsetzung direkt in die Wertprodukte überführt. Eine sehr bedeutsame Umsetzung der Alkylborane ist die Reaktion mit alkalischen Wasserstoffperoxid unter Erhalt eines Alkohols, der vorzugsweise formal der Anti-Markovnikov-Hydratisierung des Alkens entspricht. Des Weiteren können die erhaltenen Alkylborane einer Umsetzung mit Brom in Gegenwart von Hydroxid-Ionen unter Erhalt des Bromids unterzogen werden.

vi) En-Reaktion

[0060] Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten mit wenigstens einem Alken, das eine elektrophil-substituierte Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion umgesetzt werden (siehe z.B. DE-A 4 319 672 oder H. Mach und P. Rath in "Lubrication Science II (1999), S. 175–185, worauf vollinhaltlich Bezug genommen wird). Bei der En-Reaktion wird ein als En bezeichnetes Alken mit einem Allyl-ständigen Wasserstoffatom mit einem elektrophilen Alken, dem sogenannten Enophil, in einer pericyclischen Reaktion, umfassend eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung, eine Doppelbindungsverschiebung und einen Wasserstofftransfer umgesetzt. Vorliegend reagiert das Polyisobuten als En. Geeignete Enophile sind Verbindungen, wie sie auch als Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion eingesetzt werden. Bevorzugt wird als Enophil Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Dabei resultieren wenigstens teilweise mit Bernsteinsäureanhydridgruppen (Succinanhydridgruppen) funktionalisierte Polyisobutene.

[0061] Die En-Reaktion kann gegebenenfalls in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Aluminiumchlorid und Ethylaluminiumchlorid.

[0062] Zur weiteren Funktionalisierung kann man beispielsweise ein mit Bernsteinsäureanhydridgruppen derivatisiertes Polyisobuten einer Folgereaktion unterziehen, die ausgewählt ist unter:

- a) Umsetzung mit wenigstens einem Amin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- β) Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinestergruppen funktionalisierten Polyisobutens, und
- γ) Umsetzung mit wenigstens einem Thiol unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinthioestergruppen funktionalisierten Polyisobutens.

vii) Addition von Halogen oder Halogenwasserstoffen

[0063] Zur Funktionalisierung kann ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polyisobuten einer Umsetzung mit Halogenwasserstoff oder einem Halogen unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Halogengruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden. Geeignete Reaktionsbedingungen der Hydro-Halo-Addition werden in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 758–759 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Halogenwasserstoff eignen sich prinzipiell HF, HCl, HBr und HI. Die Addition von HI, HBr und HF kann in der Regel bei Raumtemperatur erfolgen, wohingegen zur Addition von HCl in der Regel erhöhte Temperaturen eingesetzt werden.

[0064] Die Addition von Halogenwasserstoffen kann prinzipiell in Abwesenheit oder in Anwesenheit von Initiatoren oder von elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Bei der Addition in Abwesenheit von Initiatoren, speziell von Peroxiden, werden in der Regel die Markovnikov-Additionsprodukte erhalten. Unter Zusatz von Peroxiden führt die Addition von HBr in der Regel zu Anti-Markovnikov-Produkten.

[0065] Die Halogenierung von Doppelbindungen wird in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 812–814 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Zur Addition von Cl, Br und I können die freien Halogene eingesetzt werden. Zum Erhalt von gemischt-halogenierten Verbindungen ist der Einsatz von Interhalogen-Verbindungen bekannt. Zur Addition von Fluor werden in der Regel fluorhaltige Verbindungen, wie  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{XeF}_2$  und Mischungen von  $\text{PbO}_2$  und  $\text{SF}_4$  eingesetzt. Brom addiert in der Regel bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten an Doppelbindungen. Zur Addition von Chlor können neben dem freien Halogen auch chlorhaltige Reagenzien, wie  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$  etc. eingesetzt werden.

[0066] Wird zur Halogenierung Chlor oder Brom in Gegenwart von elektromagnetischer Strahlung eingesetzt, so erhält man im Wesentlichen die Produkte der radikalischen Substitution an der Polymerkette und nicht oder nur in untergeordnetem Maß Additionsprodukte an die endständige Doppelbindung.

[0067] Bestimmte durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche Polyisobutene, die an einem Kettenende durch eine Gruppe der Formel II terminiert sind und am entgegengesetzten Kettenende eine davon verschiedene, zuvor beschriebene, terminierende Gruppe aufweisen, können aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der terminierenden Gruppen unterschiedlich funktionalisiert werden. Dies ist insbesondere für die Verwendung des Polyisobutens in Kraft- und Schmierstoffen von Vorteil, da hier hydrophile und hydrophobe Eigenschaften zusammentreffen müssen. Weiterhin ist die einfache Zugänglichkeit der Verbindung der Formel I von Vorteil. Da mit der Verbindung der Formel-I nur eine einseitig wachsende Kette initiiert wird, verringert sich die benötigte Menge an Lewis-Säure und Terminierungsreagenz im Vergleich zu polyfunktionellen Initiatoren. Außerdem unterliegt die aus dem Initiator stammende terminierende Gruppe nicht den eingangs genannten Nebenreaktionen, die bei Verwendung von polyfunktionellen aromatischen Initiatoren des Standes der Technik auftreten.

Ausführungsbeispiel

[0068] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiele 1 bis 9: Polymerisation

[0069] Die verwendete Apparatur bestand aus einem 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Trockeneiskühlung und zwei kühlbaren 1 l-Tropftrichtern. Beide Tropftrichter enthielten eine Schüttung aus trockenem Molekularsieb 3 Å über Glaswolle. In einem Tropftrichter wurden 600 ml des jeweils in Tabelle 1 aufgeführten Lösungsmittelgemischs 20 min lang bei -78°C getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wurde in den Reaktionskolben, der auf -70°C vortemperiert war, gegeben. In den zweiten, gekühlten Tropftrichter wurde Isobuten einkondensiert, das man dann innerhalb von 25 min zu dem Lösungsmittelgemisch hinzufügte. Unter starkem Rühren fügte man bei -70°C über ein Septum nacheinander die jeweils in Tabelle 1 aufgeführten Mengen an Elektronendornor, 3-Chlorcyclopenten und Titanitetrachlorid hinzu. Nach 2-stündigem Rühren bei -50 bis -70°C brach man die Polymerisation durch Zugabe von Ethanol oder Isopropanol ab (Beispiele 1, 7 und 9) oder setzte Allyltrimethylsilan zu, rührte weitere 30 min bei -50 bis -70°C und gab dann Ethanol oder Isopropanol zu (Beispiele 2 bis 6 und 8). Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 3 x mit Wasser gewaschen. Anschließend engte man die Lösung bei 180°C im Vakuum bis zur Trockene ein. Das zahlenmittlere und gewichtsmittlere Molekulargewicht wurden mittels Gelchromatographie ermittelt. Die daraus erhaltenen Werte sowie der Polydispersitätsindex (PDI) sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Die Anwesenheit der Cyclopentenyl-Endgruppe im polymeren Feststoff wurde anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren nachgewiesen ( $\delta_{\text{cp}} = 5,55\text{--}5,75$ ).

Tabelle 1

Bsp.	IB [mol]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [ml]	Ber- xan [ml]	CH <sub>3</sub> Cl [ml]	TiCl <sub>4</sub> [mmol]	Chlor- CP [mmol]	Donor [mmol]	Allyl TMS [mmol]	T [°C]	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	PDI	
1	4,28	300	-	26,0	50,0	Ph(EtO) <sub>3</sub> Si	6,00	-	-50	5855	4722	1,24	
2	4,28	300	-	26,0	50,0	Ph(EtO) <sub>3</sub> Si	6,00	75,0	-50	5774	4893	1,18	
3	4,28	300	-	26,0	50,0	Ph(EtO) <sub>3</sub> Si	6,00	75,0	-70	6251	4846	1,29	
4	4,28	300	-	13,0	50,0	Ph(EtO) <sub>3</sub> Si	6,00	75,0	-50	6251	4846	1,29	
5	4,28	300	-	13,0	30,0	Ph(EtO) <sub>3</sub> Si	6,00	75,0	-50	9660	8050	1,20	
6	4,28	300	-	13,0	20,0	Ph(EtO) <sub>3</sub> Si	6,00	75,0	-50	14836	11869	1,25	
7	2,20	-	360	240	22,0	2,0	Di-tert-bu- tylpyridin	2,10	-	-50	68215	58303	1,17
8	4,28	300	300	-	13,0	50,0	Pyridin	6,00	75,0	-50	6535	4877	1,34
9	3,11	300	300	-	8,0	174,0	Pyridin	1,90	-	-70	1127	847	1,33

IB = Isobuten  
 Chlor-CP = 3-Chlorcyclopenten  
 Allyl TMS = Allyltrimethylsilan

Beispiele 10 bis 12: Hydrosilylierung

Beispiel 10

[0070] 67,8 g (0,08 mol) des in Beispiel 9 erhaltenen Polymeren wurden vorgelegt, mit 1 ml einer 0,1 M H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> × 6H<sub>2</sub>O-Lösung in Isopropanol versetzt und auf 120°C erwärmt. Zur Reaktionsmischung wurden langsam 22,1 g (0,19 mol) Dichlormethylsilan zugegeben und die Temperatur 8 h auf 120°C gehalten. Anschlie-

Bind wurden bei Raumtemperatur 100 ml trockenes THF sowie 100 g einer 30%igen Natriummethanolat-Lösung in Methanol zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und Methanol und THF abdestilliert. Man erhielt ein Isobutenpolymer mit folgenden Endgruppen:



Das NMR-Spektrum zeigte die quantitative Hydrosilyllierung des Cyclopentenyl-substituierten Kettenendes (vollständiges Verschwinden der olefinischen Ringprotonen). Die Funktionalisierung des Isopropenyl-substituierten Kettenendes betrug 80 %.

Beispiel 11

[0071] 59,3 g (0,07 mol) des in Beispiel 9 erhaltenen Polymeren wurden in trockenem THF gelöst und mit 1,0 ml 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-platin(0)-Komplex (0,1 M Lsg. in Poly(dimethylsiloxan)) versetzt. Anschließend wurden bei 60°C 19,6 g (0,17 mol) Dichlormethylsilan langsam zugegeben. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit 70 g einer 30%igen Natriummethanolat-Lösung in Methanol versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurden unlösliche Bestandteile abfiltriert und Methanol und THF abdestilliert. Man erhielt ein Isobutenpolymer mit folgenden Endgruppen:



Das NMR-Spektrum zeigte die quantitative Hydrosilyllierung des Cyclopentenyl-substituierten Kettenendes (vollständiges Verschwinden der olefinischen Ringprotonen). Die Funktionalisierung des Isopropenyl-substituierten Kettenendes betrug 20 g.

Beispiel 12

[0072] 20 g (4 mmol) Isobuten-Polymer aus Beispiel 2 wurden in 120 ml trockenem Toluol gelöst, mit 0,1 ml einer 0,1 M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung in Isopropanol versetzt und 1,15 g (10 mmol) Dichlormethylsilan zugegeben. Anschließend rührte man 12 h bei 90°C. Dann gab man bei Raumtemperatur 30 g einer 30%igen Natriummethanolat-Lösung in Methanol zu und rührte 12 h bei Raumtemperatur. unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt ein Isobutenpolymer mit folgenden Endgruppen:



Das NMR-Spektrum zeigte die quantitative Funktionalisierung beider Kettenenden (vollständiges Verschwinden aller olefinischen Ringprotonen).

Beispiele 13 und 14: Polymerisation und Kopplung

Beispiel 13

[0073] 300 ml Hexan, 300 ml Methylenchlorid und 4,28 mol Isobutlen wurden bei -78°C vorgelegt und mit 6,0 mmol Phenyltrlethoxysilan sowie 90 mmol 3-Chlorcyclopenten versetzt. Die Polymerisation wurde anschließend durch Zugabe von 80 mmol Titantetrachlorid gestartet. Nach 90-minütigem Rühren bei -78°C wurde eine Lösung von 49 mmol 2,5-Bis(2-furylmethyl)furan in Hexan/Methylenchlorid zugegeben. Nach 2-stündigem Rühren bei -78°C brach man die Reaktion durch Zusatz von Wasser ab, trennte die organische Phase ab und filtrierte sie über Kieselgel. Nach Entfernen des Lösungsmittel verblieb ein Polylsobutenpolymer mit Mn

= 5500 (Mw/Mn = 1,4).

[0074] Anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte man eine quantitative Kopplung feststellen, wie durch das Fehlen der Signale der  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ -Gruppe bei 1,69 und 1,95 ppm (gegen TMS) bzw. der Signale der olefinischen Protonen des Polyisobuten- $\alpha$ - und - $\beta$ -Olefins gezeigt wurde.

Beispiel 14

[0075] 300 ml Hexan, 300 ml Methylenchlorid und 4,28 mol Isobutylen wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  vorgelegt und mit 6,0 mmol Phenyltriethoxysilan, 6,1 mmol Di(tert-butyl)pyridin sowie 50 mmol 3-Chlorcyclopenten versetzt. Die Polymerisation wurde anschließend durch Zugabe von 26 mmol Titanetrachlorid gestartet. Nach 90-minütigem Röhren bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde eine Lösung von 27 mmol 2,5-Bis-(2-furyl-2-propyl)furan in Hexan/Methylenchlorid zugegeben. Nach 2stündigem Röhren bei  $-78^\circ\text{C}$  brach man die Reaktion durch Zusatz von Wasser ab, trennte die organische Phase ab und filtrierte sie über Kieselgel. Nach Entfernen des Lösungsmittel verblieb ein Polyisobutenpolymer mit  $\text{Mn} = 8900$  (Mw/Mn = 1,5).

[0076] Anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte man eine quantitative Kopplung feststellen, wie durch das Fehlen der Signale der  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ -Gruppe bei 1,69 und 1,95 ppm (gegen TMS) bzw. der Signale der olefinischen Protonen des Polyisobuten- $\alpha$ - und - $\beta$ -Olefins gezeigt wurde.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines Isobutenpolymers durch Umsetzung von
  - a) Isobuten und
  - b) einer Verbindung der Formel I



worin

X für Halogen,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy oder  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Acyloxy und

n für 1, 2 oder 3 steht,

in Gegenwart

c) einer Lewis-Säure.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei der Verbindung der Formel I um 3-Chlorcyclopenten handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Umsetzung außerdem in Gegenwart eines Elektronendonors erfolgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Umsetzung in einem aromatischen Kohlenwasserstoff oder in einem Lösungsmittelgemisch eines halogenierten Kohlenwasserstoffs und eines aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der halogenierte Kohlenwasserstoff unter Chlormethan, Dichlormethan, Trichlormethan, 1-Chlorbutan und Chlorbenzol, und der aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoff unter Butan, Pentan, Neopantan, Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Heptan, Octan, Benzol, Toluol und Xylool ausgewählt ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lewis-Säure unter Titanetrachlorid, Bortrichlorid, Zinntrichlorid, Aluminiumtrichlorid, Dialkylaluminiumchloriden, Alkyaluminiumchloriden, Vanadumpentachlorid, Eisentrichlorid und Bortrifluorid ausgewählt ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, wobei der Elektronendonor unter Pyridinen, Amiden, Lactamen, Ethern, Aminen, Estern, Thioethern, Sulfoxiden, Nitrilen, Phosphinen und nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen, ausgewählt ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das distale Ende des erhaltenen lebenden Isobutenpolymers mit wenigstens einem Comonomeren umgesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das distale Kettenende des erhaltenen lebenden Isobutenpolymers unter Ausbildung einer ethylenisch ungesättigten Gruppe terminiert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Terminierung die Umsetzung mit einer Trialkylallylsilanverbindung, einem konjugierten Dien, einer thermische Behandlung oder eine Behandlung mit einer Base umfasst.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Polymerisation durch Zusatz einer protischen Verbindung abgebrochen wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das erhaltene lebende Isobutenpolymer mit einem Kopplungsmittel umgesetzt wird, wodurch zwei oder mehrere Polymerketten über ihr distales Ende miteinander verbunden werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Kopplungsmittel ausgewählt ist unter  
i) Verbindungen, die wenigstens zwei 5-gliedrige Heterocyclen mit einem unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählten Heteroatom aufweisen,  
ii) Verbindungen mit wenigstens zwei allylständigen Trialkylsilylgruppen, und  
iii) Verbindungen mit wenigstens zwei konjugiert zu jeweils zwei aromatischen Ringen angeordneten Vinylidengruppen.

14. Isobutenpolymer, an wenigstens einem Molekülende terminiert durch eine Gruppe der Formel II



worin n für 1, 2 oder 3 steht oder ein Funktionalisierungsprodukt davon, erhältlich durch

- i) Hydrosilyllierung,
- ii) Hydrosulfurierung,
- iii) elektrophile Substitution an Aromaten,
- iv) Epoxidierung und gegebenenfalls Umsetzung mit Nucleophilen,
- v) Hydroborierung und gegebenenfalls oxidative Spaltung,
- vi) Umsetzung mit einem Enophil in einer En-Reaktion,
- vii) Addition von Halogenen oder Halogenwasserstoffen oder
- viii) Hydroformylierung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen